(9日本国特許庁

① 特許出願公開 B召54--30246

公開特許公報

③公開 昭和54年(1979)3月6日

⑤Int. Cl.²						
C 08 1	L 53/	02				
C 08 I	K 5/	10				
C 08 I	K 5/	20 //				
(C 08 I	K 5/	20				

50日本分類 **25**(1) **C** 312 25(1) A 294. 庁内整理番号 7016-4J 7016-4J 7016-4J 7016-4J

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

のブロック共重合体樹脂組成物

5/10)

2)特

願 昭52-96678

20出

C 08 K

頁 昭52(1977)8月11日

識別記号

CAA

CAA

@発 明

者 田華実

吹田市青山台3丁目5番8号

同

三野達行

豊中市曽根東町2丁目11番8-408

砂発 明 者 三井清志

髙槻市津之江北町19番12号

⑪出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

個代 理 人 弁理士 木村勝哉

外1名

明 細

1. 発明の名称

ブロック共重合体樹脂組成物

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 一般式 A₁ B₁ C B₂ A₂ (ただし、 A1 および A2 はスチレン重合体鎖からなる非 エラストマー性ブロック、 B, および B。 はス チレンとブタジェンとからなり、これらの均 ーに分布したランダム共重合体鎖からなるエ ラストマー性プロック、またCはブタジエン 重合体鎖またはスチレンブタジェン共重合体 鎖からなるエラストマー性プロックを示し、 A₁ と A₂ の合計量の割合は 40 ~ 80 重量 5 . B₁ と B₂ の合計量の割合は 10 ~ 60 重量 % であり、Cの割合は0~ 25 重量もであり、 かつCの割合はつねに B, とB。の合計量の割 合より小であり、A₁ と A₂ の重量比は 2 : 8 ないし 8 ; 2 であり、B₁ と B₂ の重量比は 0 : 10~ 10: 0 であり、B₁ および B₂におけ るスチレンとブタジエンの重量比は 10:90

ないし 75: 25 であり、C におけるスチレンとブタジェンの重量比は 0: 100 ないし 10 90 である。) で表わされ、全スチレン含量が 60 ~ 90 重量 5 および全ブタジェン含量が 10 ~ 40 重量 5 であるスチレンブタジェンプック共和合体、

- (2) 一般式 R₁-coo-c_R-oocR_g または R₈ coo (CH₂)_n oocR₄ (ただし R₁, R₂, R₈, R₄ は炭素 数 28 ~ 32 のアルキル基、n は 1 ~ 3 の整 数を表わす。)で表わされるモンタン酸ワッ クスをベースとするエステルワックス、および
- (3) 触点が 100 ~ 180 ℃である脂肪酸アマイドとからなることを特徴とする透明性を損わず、かつ総合滑性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物。
 3. 発明の詳細な説明
 - 本発明は透明性を損うことなくサービス滑性にすぐれ、かつ加工滑性が改良された、すなわち総合滑性にすぐれたブロック共重合体樹脂組成物に関する。

特閒昭54-30246(2)

さらに詳しくは本発明は一般式 A1 - B1 - C - B, - A, (ただし A, および A, はスチレ ン重合体鎖からなる非エラストマー性ブロック B1 および B2 はスチレンとブタジェンとからな りてれらの均一に分布したランダム共重合体鎖 からなるエラフトマー性プロック、またCはブ タジェン重合体鎖またはスチレンプタジェン共 重合体鎖からなるエラストマー性 ブロックを示 し A₁ と A₂ の合計量の割合は 40 ~ 80 重量 %、 B, と B。の合計盤の割合は 10~60 重 盤%でありcの割合は0~25 重量%であり、 かつ C の割合はつねに B₁ と B₂ の合計盤の割 合より小であり、 A₁ と A₂ の重像比は 2 : 8 ないし8:2であり B₁ と B₂ の重量比は0: 10 ないし 10:0 であり、 B_1 および B_2 にお けるスチレンとブタジェンの重量比は10:90 ないじ 75 : 25 でありCにおけるスチレンと ブタジェンの重量比は 0 : 100 ないし 10 : 90 である。)で表わされ全スチレン含量が 60 ~ 90 重量 % および 全ブタジェン含量が 10 ~ 40

合体に一般式 R₁-COO-C₂-OOCR₂ または
R₈COO(CH₂)_aOOCR₄ (ただし R₁, R₂, R₈, R₄ は
炭素 28 ~ 32 のアルキル基、nは1~3 の整数を示す。)で表わされるモンタン酸ワックス
をベースとするエステルワックスを熔融視練せ
しめ、得られたペレットに融点が 100~ 180 ℃
である微粉末脂肪酸アマイドをドライブレンド
して公配とを特徴とする透明性を損わずサービス
関性にすぐれかつ、加工滑性の改良された
すなわち総合滑性にすぐれるスチレンブタジエ
ン共重合体樹脂組成物を提供せんとするものである。

重量もであるスチレンプタジェンプロック共重

本発明において用いられるスチレンブタジェンブロック共重合体は通常のアニオンリビング 重合の手法によって得ることができる、たとえば炭化水素溶媒中有機リチウム化合物を開始剤 としてエーテル化合物または第3級アミンの存 在下でまたは不存在下にスチレンまたはブタジ

エン単独またはこれらの所定の比率の混合物を

所定の順序にしたがって重合系に添加してブロック共重合させることによって製造することができるものであり、前記一般式における B₁ および B₂ のスチレンとブタジェンの均一に分布したランダム共重合体鎖はスチレンとブタジェンとの所定比率の混合物を重合系に断続的または連続的に添加して重合させることによって得ることができる。

本発明において用いられるスチレンブタジェンプロック共重合体はスチレンとブタジェンの比率を変えることによって軟質グレードから硬質グレードまで同一素材で製造が可能であり傾広い性能を有する樹脂であり食品容器、ブリスター包装材、青果物、食肉などの包装用シュリンクフィルムストレッチフィルムおよびラミネート基材用に好適である。

スチレン系炭化水素と共役ジェン系炭化水素 とからなるブロック共重合体に対して各種の滑 剤を添加して成形品の耐ブロッキング性や防傷 性等の静的な滑性—(以後サービス滑性と称す る)を改良させ得ることはよく知られている。 (たとえば USP-3766114、特開阳 49 -20254、特開阳 49 - 130447、 特開阳 50 -3449)

本発明者らも先に特開昭 50 - 1555555 、特公昭 51 - 35499 において耐ブロッキング性を改良するための樹脂組成物を見出している。

このようにサービス滑性を改良せんと意図して添加された各種滑削は加工時に何らかの動的な滑性効果ー(以後、加工滑性と称す)をも示すであろうことは容易に想像されるし、また公知の事実である。

しかしながらスチレン系炭化水素と共役シェン系炭化水素とからなるブロック共重合体特有の加工時の流動挙動に対する最適の滑剤処方方、即ちすぐれた加工滑性を附与する滑剤の最適機能およびそれに対応した最適構造(また、このような滑剤処方はサービス滑性を阻害するような音のであってはならず加工滑性とサービス滑性をあわせた総合滑性としてもすぐれたもので

/ **4** 1/ 2

特別昭54-30246(3)

なければならない。)に具体的に言及され、改 良された樹脂組成物は未だ得られていないのが 現状である。

即ち、これらのプロック共重合体は加工に際し、特に大型の押出機でしかも高速運転下で成形品の生産が行われるような場合、スクリューとシリンダー内壁間の剪断作用により、樹脂が異常発熱を来たし熱劣化により(1)ダイスリップ発生、(2)押出シートの日本の分解ガスの大量発生、(2)押出シートの日本の分解がスの大量発生、表面の問題を生りの思いで、も、物の実験によれば前途の公知の関系を生りであるという欠点を有していた。

また、このような配合処方検討以外の対策としてスクリューやダイスのデザインの改良等、加工機の設計に関る手段、もしくはシリンダーおよびダイスの環度をスタート時の設定より漸次下げてから定等運転に入るようにする等の加工機の操作条件に関る手段があるが、これらの

方法を用いてもコントロールはむずかしく改良 が強く望まれていた。

さらに本発明において用いられるスチレンブタシェンブロック共重合体の押出加工時の異常発熱はハイインパクトポリスチレン樹脂として知られているグラフトタイプ共重合体樹脂等で認められない該ブロック共重合体樹脂特有の現象であり、これらの汎用樹脂と同等の加工条件での生産を可能とすることは重要な課題であった。

本発明者らはこの目的を達成するにあたって本発明において用いられるスチャクスを強ったとなった。とのであることによっております。とのであることを見出し本発明に対したものである。

即ち、本発明において用いられるモンタックスをベースとするエステルワックス は 酸 で ウック 共重合体に対しては主として内部 俗性 に かっかん がいしがい で は 主 として コンプロック 共重合体 との 和 容性 に マック 共 重合体 の 分子間 奏集 力を低下せしめるものである。

次に本発明において用いられる滑剤について詳細な説明を行う。

モンタン酸 ワックスをベースとして得られる エステルワックスは一般式 R_1 - $COO-C_A$ - OOC R_2 または R_3 $COO(CH_2)_n OOCR_4$ (ただし R_1 , R_2 , R₈, R₄ は炭素数 28 ~ 32 のアルキル基、n は 1 ~ 3 の整数を示す。)で表わされ、原料をビチューメン成分に富む褐炭とし市場において認められる大部分の他の滑剤が植物油あるいは動物油から得られる点において著るしく異なるものである。

てのような褐炭を精製、酸化処理、エステル化反応等を経てモンタン酸エステルワック 若干、構造の異ったものが製品として得られる。即ち本発明において用いられる一般式 R₁-COO-C_aーOOCR₂で表わされるモンタン酸エステルはモンタン酸を部分エステル化して。の酸化でカン化処理することによって得られるものであり、一般式 R_aCOO-(CH₂) aOOCR₄ で表わされるモンタン酸エステルは各種炭素 含有量のアルコール 3+NP でエステル化し得られるものである。(ただし、R₁, R₂, R₃, R₄ は炭素数 28 ~ 32 のアルキル 蒸、nは1~3 の整数を示す。)

しかし、いずれも脂肪族成分としてモンタン

酸を用いることにおいては異ならない。

જ ફ ૧.છ

> 次に本発明において用いられる滑剤の添加量および添加方法を述べる。

モンタン酸エステルワックスは本発明において用いられるブロック共重合体樹脂 100 重量部に対し 0.1 ~ 5 重量部が最も好ましい。即ち 0.1 重量部未満では加工滑性を改良し得ず、また 5 重量部をこえて添加された場合には押出シートを白濁させ、透明性を損うためである。

また融点 100~180°Cの微粉末状脂肪酸アマ

としては通常用いられるタンブラー、ポールミル、ヘンシェルミキサー等、室温で数ペレットの外周に該アマイド化合物を存在せしめる方法であれば任意の混合方法が適用され得る。

本発明において用いられるモンタン酸エステ ルワックス以外の滑剤としては飽和直鎖脂肪酸、 モノあるいは多不飽和脂肪酸を含む高級脂肪酸 類、脂肪族アルコール類、脂肪酸とグリセリン あるいはソルビタンもしくはソルビトールとの エステル、脂肪酸とアルコールのエステルにア ルキレンオキサイドを付加せしめたもの、脂肪 酸とグリコール類等の低級アルコールとのエス テルで脂肪族の炭素数が該モンタン酸エステル よりも小さいもの等があるが、これらはいずれ も加工工程中の該樹脂の異常発熱を抑止し得な いか、発熱防止には効果が認められても成形品 に着色をおよぼし透明性を阻害するか、あるい はサービス滑性に劣ってしまい、結局加工滑性 とサービス滑性が高水準でバランスせず総合滑 性として劣るものである。

特別昭54—30246(4)

イドは前記モンタン酸エステルワックスとの併用において該樹脂 100 重量部に対して 0.005 ~ 0.5 重量部が最も好ましい。 即ち 0.005 重量部未満では加工滑性改良効果が認められず、また 0.5 重量部をこえて忍加された場合は押出シートの白濁、シート表面への移行等サービス滑性を振うためである。

添加方法はモンタン酸エステルワックスは通常用いられる混練機、たとえばロール、パンパリーミキサー、押出し機等、加熱により熔融混練せしめる方法であればどのような方法でもかまわない。

しかし、融点 100~180 Cの微粉末状脂肪酸 アマイドは前述の方法で得られたペレットにド ライブレンドすることを必須とする。

即ち外部滑性剤として潤滑性超薄単分子膜を有効的に形成せしめるためにはドライブレンド以外にはなく、本発明者らの実験によっても該機脂への熔融混練では全く効果の認められないことが確認されている。ドライブレンドの方法

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明において見出された該ブロック共重合体樹脂にモンタン酸エステルワックスを熔融 健練せしめ得られたペレット状組成物に融点が100~180°Cである微粉末脂肪酸アマイドをドライブレンドしてなることを特徴とする樹脂組成物は従来の公知の滑剤にはみられない利点を有している。即ち

- (2) ダイスリップからの分解ガスを皆無と呼んでもさしつかえない程度までに抑え特に刺激性ガスの発生防止という点で作業者の健康管理にも大きく寄与するものがある。
- (3) 押出シートのスポット的なあるいは周辺部 の白濁や変色がまったくない。
- (4) ブッ等のシート表面の荒れを著るしく減少 せしめる。
- (5) 着色等による透明性の低下がない。

特別昭54-30246(5)

- (6) 機械的性質の低下がない。
- (7) 耐ブロッキング性、耐ブルーミング性等の サービス潜性にすぐれる。
- (8) 加工滑性とサービス滑性が高水準でパランスし、総合滑性にすぐれるものである。

参考例1 スチレン・ブタジェンブロック共重合体の製造

本発明に使用するスチレンブタジェンブロック共重合体の製造を下記の如く行った。

内容積 25 ℓの攪拌機とジャケットを備えたステンレス製オートクレープを窒素がスで置換し、溶剤として乾燥シクロヘキサン 15 ℓ、スチレン 1550 ℓ、テトラヒドロフラン 9.0 ℓ、開始剤として n ー ブチルリチウムを溶液として 75 ミリモル加えて重合を開始した。

60 °C で 15 時間、重 合を行ったあとに第 2 段目モノマーとしてスチレン 300 g 、 ブタジェン 350 g の混合物を均一速度で 1 時間かけ て添加し、添加終了後、 30 分間攪拌する。 第 3 段目モノマーとしてスチレン 100 g 、

ブタジエン 450 g の混合物を均一速度で 1 時

間かけて歌加し、然加終了後 30 分間、攪拌する。第4段目モノマーとしてスチレン 300 g、ブタジェン 350 g の混合物を均一速度で1時間かけて歌加し、添加終了後 30 分間攪拌する。

最後に第 5 段目モノマーとしてスチレン
1550 g を加えて 50 ℃で 1.5 時間の重合をつづけたのちに重合停止剤としてメタノール 50 g を加えて重合を停止させた。

得られた粘稠な重合液を大量のメタノールと激しく攪拌しつつ混合してポリマーを沈澱させ沪過して滅圧下で乾燥した。ポリマー収率は実質的に 100 % であり分析の結果トルエン中 30 ℃で創定した極限粘度は 0.82 de/g、ブタジェンの含有量は 23 重量%であり温度 190 ℃、荷重 2.16 % の条件で測定したメルトインデックス(JIS 8-6760 に単拠)は 0.17 g/10分 であった。

実施例1

このようにして得られたスチレンブタジエンブロック共重合体樹脂パウダー 100 重量部に対して内部滑性剤として各種滑剤を 0.4 重量部 駅加し、スーパーミキサーで 2 分間混合後 50 mp 押出機にて 180 °C で造粒しペレットを得た。

また必要な場合にはさらにこれらのペレットに対し外部脊性剤として各種滑剤を 0.02 重量部 スーパーミキサーを用いてドライブレンドした。

このようにして得られた樹脂組成物を Göttefert 社製 Extrusiometer にて押出し各特性を測定した。測定条件及び測定項目を以下 に示す。

1) 使用押出機および側定条件

Göttefert 社製 20 mm f Britrasiometer

L/D: 20、圧縮比: 4.0、ダイス: 1 mm ダ
ロッドダイス、パレル設定温度: C₁/C₂/
C₈(D) = 130/150/170 (C)

実験方法:パレルおよびダイスを所定温度

に保持し 20 rpm でスクリューを低速回転させながら前記樹脂組成物を5分間予備押出を行った後、直ちに2分間でスクリュー回転数を 130 rpm まで上げ 20 rpm の低速運転時の樹脂温度を起点として発熱温度で定常値が得られる時間(30分)まで 30 rpm 定速運転を行った。

2) 測定項目

① 樹脂発熱温度(*△T)

20 rpm の低速運転時の樹脂温度をベースとし 130 rpm 、30 分運転時の樹脂温度との巻をもって樹脂発熱温度 (ΔT)とし C₁ ~ C₈ の ΔT の合計をもって s ΔT とした。

② 発・煙性

ダイスより吐出されたストランドの分 解ガスの発生の有無を観察した。

⑧ ストランド変色性

押出されたストランドの変色を観察した。

特別 昭54-30246(6)

この結果カプリル酸ラウリン酸等の直 鎖飽和脂肪酸では炭素鎖長の短いものが 樹脂の発熱温度(salt)が小さかったが ダイ付近での分解ガスの多量発生、スト ランドの変色を来たした。

他の内部滑性剤、たとえば高級アルコール、脂肪酸とグリセリンのモノエステルあるいはジェステル、高級脂肪酸と多価アルコールのエステル、モノエステル、アルキレンオキサイド付加物等は $z\Delta T$ が高かった。しかし、モンタン酸エステルワックスを用いた場合、 $z\Delta T$ は小さく、ストランドの変色、発便もまったくぬめられなかった。

得られた結果を第1 表に示す。

実施例2

該プロック共重合体 100 重量部に内部滑性 剤としてステアリン酸モノグリセライド Q.4 重量部を添加熔融混練後、得られたペレット に各種外部滑性剤を各々 Q.02 重量部添加し、

加工方法を以下に示す。

1) 使用押出機

日立 ライフェンホイザー 90 m グ押出機 L/D=27.2、ノンベント タイプ スクリュー 圧縮比 3.5

トーピード間隙:10 🛲 、

スクリュー 回転数 : 50 rpm 、シートダイス使用 シリンダーおよびダイス設定温度 : C₁ ~ C₆ 150~180 (C)

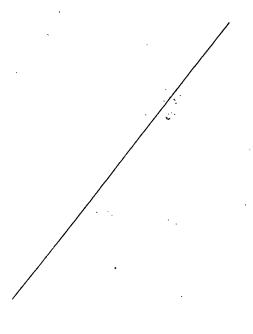
 $D_1 \sim D_7$ 200 °C

ダイスリップ開度: Q.5 m/m

実施例3

実施例1で用いた試料 4.9 と実施例 2 で用いた試料 4.28 を大型押出機にてシート加工を行った。尚、比較試料としてグラフトタイプハイインパクトポリスチレン樹脂としてエスブライト ®500 SH を用いた。

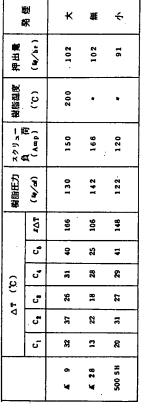
得られた結果を第3表に示す。



*	3)	類	内部滑性剤の種類	≠∆T(C)	ストランド変色	分解ガスによる 発 煙
1			カプリル酸	5 8	有	*
2	直鎖飽和高級	脂肪酸	ラウリン酸	6 1	有	*
3			ステァリン 酸	68	有有	*
4	•		モンタン 酸	7 2	無	小
5	高級アル	ュール	ラウリルアルコール	7 2	有	*
6		بر ــ د	ステアリルアルコール	7 2	有	*
7		直鎖飽和脂	カプリル酸モノグリセライド	7.4	無	小
8		肪酸のモノ	パルミチン酸 "	7 4	無	小
9	モノエステル	エステル	ステアリン酸 "	7 3	無	小
10		不飽和脂肪	オレイン酸 "	7.5	無	小
11		酸のモノエ	リノール酸 4	7 6	無	小
12		ステル	リシノレン酸 ″	7 5	##	小
13	ジェス	テ ル	ステアリン酸 ジグリセライド	7 5	無	小
14	高級脂肪酸と多	価アルコール	ステアリン酸ソルビタンエステル	8 0	無	小
15	のエステル		* ソルビトールエステル	7 5	· ##	小
16	アルキレンオキサ	イド付加物	ステアリン使モノグリセライドエテレンオキサイド付加的	8 2	無	小
17	脂肪酸で		エチレンピスステアロアマイド	7 5	無	
18	低分子量 オレ		AC - PB	7 6	有	· 小
19	可塑	剤	ввр	. 82	無	小大無
20			モンタン酸エステルワックス	6 5	無	無

*	内部滑性剤	,外部滑性荆		SATIO
		粗類	の消滅	ZATIO
21	ステアリン 酸モノグリ セライド	ステアリン酸	70	101
22		モンタン酸エステル	72	97
23		モンタン酸	90	93
24		低分子 触 PB	102	89
25		エチレンピススラアロアマイド	145	76
26		エチレンピスラウロアマイド	155	. 76
27		ステアリン酸パリウム	220	90
28	モンタン酸 エステル	エチレンピススラブロアマイド	145	69
29		エチレンピスラウロアマイド	156	7 1

樹脂圧力



DERWENT-ACC-NO:

1979-28889B

DERWENT-WEEK:

197915

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Transparent resin compsns. used to

form wrapping films

etc. - comprise styrene!-butadiene!

block copolymer,

montanic acid ester wax and fatty

acid amide

PATENT-ASSIGNEE:

SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0096678 (August 11, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

March 6, 1979

N/A

JP 54030246 A 000

N/A

INT-CL (IPC): C08K005/10, C08L053/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54030246A

BASIC-ABSTRACT:

Thermoplastic resin compsns. comprises (1)

styrene/butadiene block copolymer of

a styrene/butadiene ratio of 60:90-10:40 (w/w) and having a formula

A1-B1-C-B2-A2 where A1 and A2 are non elastomeric block of styrene polymer

chain, B1 and B2 are elastomeric block of random

styrene/butadiene copolymer

chain and C is elastomeric block of butadiene polymer chain

styrene/butadiene copolymer chain, wt. ratio of A1 + A2: B1 + B2: C is 40-80:

10-60: 0-24, C being less than B1 + B2, wherein the weight ratio of A1:A2 is

2:8-8:2 and the wt. ratio of B1:B2 is 0:10-10:0 and where the wt. ratio of

styrene/butadiene is 10:90-75:25 in B1 and B2 and 0:10-10:90 in C; (2) ester wax based on montanic acid wax having a formula R1-COO-Ca-OOCR2 or R3COO(CH2)nOOCR4 where R1, R2, R3 and R4 are alkyl or 28-32C and n is 1, 2 or 3; and (3) fatty acid amide of a m.pt. of 100-180 degrees C.

The products have excellent lubricating properties and retain transparent nature, thus suitable for wrapping shrink films, stretch films, laminated films, etc. The wt. ratio of (1):(2):(3) is 100:0.1-5:0.005-0.5.

TITLE-TERMS: TRANSPARENT RESIN COMPOSITION FORM WRAP FILM COMPRISE POLYSTYRENE

POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMER MONTANIC ACID ESTER WAX FATTY ACID

AMIDE

DERWENT-CLASS: A12 A13 A60 E17

CPI-CODES: A04-B03; A08-M03; A08-M09; A12-P01; A12-S06; E05-B01; E10-C04L; E10-D03C; E10-G02G;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

J1 M226 M231 M232 M233 M260 M281 M316 M320 A960 C710 A220 J171 M620 M630 Q130 M510 J0 M520 M530 M540 M782 R043 M416 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

 J2
 M282
 M226
 M231
 M232
 M233
 M260
 M311
 M312
 M313

 M314
 M316
 M332
 M331
 M321
 M342
 M340
 M380
 M391
 L660

 J271
 J272
 J273
 M620
 Q130
 M510
 J0
 M520
 J012
 M530

 M540
 M782
 R043
 M416
 M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

 J6
 M210
 M211
 M212
 M213
 M214
 M215
 M216
 M220
 M221

 M222
 M223
 M224
 M225
 M226
 M231
 M232
 M233
 M260
 M281

 M311
 M312
 M313
 M314
 M315
 M316
 M320
 J371
 M620
 Q130

 M510
 J0
 M520
 M530
 M540
 M782
 R043
 M416
 M902